



高機能性キセロゲルを用いた発熱性元素および白金族元素の選択的分離・回収に関する基礎研究

著者	大西 貴士
号	59
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5054号
URL	http://hdl.handle.net/10097/62699

氏 名	おおにし たかし
授 与 学 位	大 西 貴 士
学位授与年月日	博士（工学）
学位授与の根拠法規	平成27年3月25日
研究科，専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科（博士課程）量子エネルギー工学専攻
指 導 教 員	高機能性キセロゲルを用いた発熱性元素および白金族元素の選択的 分離・回収に関する基礎研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 三村 均
	東北大学教授 新堀 雄一
	東北大学教授 佐藤 修彰
	東北大学准教授 桐島 陽

論 文 内 容 要 旨

原子力発電所の運転に伴って発生する使用済核燃料は再処理され、U および Pu を回収する予定となっている。また、U および Pu を回収後に残存する高レベル廃液は、ガラス固化し地層処分される予定となっている。しかしながら、高レベル廃液中に含まれる白金族元素がガラス固化工程を阻害することが報告されている。よって、本研究では高レベル廃液中に含まれる Pd を分離するためにフェロシアン化銅内包アルギネートゲルを吸着剤とするイオン交換分離法の適用性について検討を行った。

第1章では、使用済燃料中に含まれ核分裂生成物およびマイナーアクチニドについて整理し、再処理工程で発生する高レベル廃液に白金族元素分離が含まれること、ならびに白金族元素を分離する必要性があることを確認した。白金族元素のうち生成量が多く、かつ高レベル廃液中における含有量が比較的多い元素として Pd を本研究における分離対象とした。これまでの Pd 分離技術を調査した結果、イオン交換分離法の有用性を確認し、また、Pd 吸着剤として無機イオン交換体であるフェロシアン化銅がもっとも有望であることを確認した。一方で、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルを用いた白金族分離法の技術的課題について整理した。

第2章において、Pd 分離工程に先立ち、Zr 除去、Cs 分離の方法確立の一環として、Zr 除去のための吸着剤を検討するために、アルギネートゲルを用いたバッチ吸着試験ならびにカラム分離試験を実施した。その結果、アルギネートゲルは Zr に対し有効な吸着特性を示し、これまでに調査された元素の中でもっとも強く吸着することを確認した。さらに、Zr の大部分が酸性溶液中で Zr^{4+} として溶存していることを平衡化学計算により評価し、アルギネートゲルへの金属イオンの吸着特性が従来から提唱されている電荷の大きいイオンがより強く吸着するという序列に従うことを確認した。Cs 分離のための吸着剤として有効とされているタングストリン酸アンモニウム内包アルギネートゲルを用いてカラム分離試験を実施した。その結果、模擬高レベル廃液中に含まれる Cs を分離でき、吸着剤の有効性を再確認した。以上の結果を踏まえ、アルギネートゲルを用いた Zr 除去、タングストリン酸アンモニウム内包アルギネートゲルを用いた Cs 分離、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルを用い

た Pd 分離を逐次的に実施する高レベル廃液処理フローを本章で提案した。

第 3 章では、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルの課題について整理し、その吸着特性の改良を行った。課題の 1 つとして、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルに対する Pd 吸着速度が遅いことがあげられている。そこで、吸着剤内にフェロシアン化銅を微細に均一に分散させるために、フェロシアン化銅の合成とアルギネートゲルによる包括固定（賦形化）を同時に行う新規合成法を提案し、吸着速度の向上を実現した。さらに、新規合成法による吸着剤においては、吸着容量が従来の 4 倍に向上することがわかった。Pd 溶離剤として広く利用されているチオ尿素のほかに、CHON 原則にもとづく環境にやさしい Pd 溶離剤の探索を行った。その結果、従来どおりチオ尿素が硝酸溶液中においてもっとも効果的な溶離剤であることを確認した。チオ尿素-硝酸溶液を溶離剤として用いたカラム分離試験を行い、模擬高レベル廃液中に含まれる Pd を分離できることを確認した。チオ尿素-硝酸溶液中に溶離した Pd を固化するために、熱分解-酸溶解処理法を用いた。本法を用いて得られた残渣中においては Pd の含有量がもっとも高く、溶液中に共存していた Fe や S の含有量が大幅に低下していることを確認した。

第 4 章において、照射済燃料溶解液中における吸着剤の特性評価を実施した。過去に実施したバッチ吸着特性試験結果を再度評価し、単元素や模擬高レベル廃液中で実施した試験結果と大きな差異がなく、放射化学的な影響が確認されないことを確認した。一方、模擬高レベル廃液中では高濃度 Cs が共存するために Pd の吸着力がわずかに低下することが確認され、Pd 分離工程に先立つ Cs 分離が必要であることを支持する結果が得られた。また、照射済燃料溶解液中に含まれる Zr, Cs および Pd をカラム法にて分離する試験を実施した結果、コールド試験と同様に適切に対象元素を分離できることがわかった。よって、照射済燃料溶解液を用いたカラム試験を通じて、第 2 章で提案した白金族元素分離フローの有効性を示した。

第 5 章において、高レベル廃液処理フローで使用する 3 種類の吸着剤に対してガンマ線照射試験を実施し、照射量の増加に伴い外観および SEM 像においていずれの吸着剤においても変化が認められた。また、IR スペクトルを評価した結果、タングストリン酸アンモニウムアルギネートゲルおよびアルギネートゲルにおいて、照射に伴うグリコシド結合の減少が認められた。ガンマ照射後の吸着特性について、Zr はアルギネートゲルそのものに吸着するため、アルギネートゲルの放射線分解により Zr の吸着力が低下することを確認した。一方で、Cs および Pd は内包されるタングストリン酸アンモニウムおよびフェロシアン化銅に吸着するため、照射後吸着剤においても吸着率は低下しなかった。模擬汚染水および 10 倍希釈海水中において、タングストリン酸アンモニウムアルギネートゲルおよびフェロシアン化銅内包アルギネートゲルを用いたバッチ吸着特性を評価した結果、いずれの環境においてもこれらの吸着剤を利用できる可能性があることを確認し、福島第一原子力発電所の廃止措置に向けてもこれらの吸着剤が活用できる可能性があることを見出した。

以上より、3 種類の高機能性キセロゲルを用いたイオン交換分離法により、Zr, Cs および Pd を効果的に分

離するためのプロセスを提案することができた。また、本プロセスで使用される吸着剤は福島第一原子力発電所の廃止措置においても活用できること見出した。

論文審査結果の要旨

本研究では、高レベル廃液中に含まれる Pd を分離するために、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルを吸着剤とするイオン交換分離法の適用性について検討を行った。

第 1 章では、使用済燃料の再処理工程で発生する高レベル廃液に含まれる白金族元素分離の必要性、ならびにこれまでに開発されている白金族分離技術について整理した。さらに本研究で使用したフェロシアン化銅内包アルギネートゲルを用いた白金族分離法の技術的課題について記載した。また、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルを用いた Pd 分離工程に先立ち、Zr の除去および Cs の分離を行う必要性があることを確認した。

第 2 章では、Zr 除去のための吸着剤を検討するためにバッチ吸着試験ならびにカラム分離試験を実施した。その結果、アルギネートゲルが有効であることを見出した。さらに、アルギネートゲルへの金属イオンの吸着特性として、電荷の大きいイオンがより強く吸着するという序列に従うことを確認した。Cs 分離のための吸着剤としてタングストリン酸アンモニウム内包アルギネートゲルを選定し、カラム法による Cs 分離のための追試験を実施し有効性を再確認した。以上の結果を踏まえ、アルギネートゲルを用いた Zr 除去、タングストリン酸アンモニウム内包アルギネートゲルを用いた Cs 分離、フェロシアン化銅内包アルギネートゲルを用いた Pd 分離を逐次的に実施する高レベル廃液処理フローを提案した。

フェロシアン化銅内包アルギネートゲルの欠点として吸着速度が遅いことがあげられている。そこで、第 3 章では、吸着剤内にフェロシアン化銅を微細に均一に分散させるための新規合成法を提案し、吸着速度の向上を実現した。さらに、吸着容量も従来法の 4 倍に向上した。また、Pd 溶離剤の探索を行い、チオ尿素が硝酸溶液中においてもっとも効果的な溶離剤であることを確認した。チオ尿素-硝酸溶液中に溶離した Pd を固化するために、熱分解-酸溶解処理法を用いた。本法を用いて得られた残渣中においては Pd の含有量がもっとも高く、溶液中に Pd とともに共存していた Fe や S の含有量が大幅に低下していることを確認した。

第 4 章では、照射済燃料溶解液中における吸着剤の特性評価を実施し、バッチ吸着特性において放射化学的影響を受けないことを確認した。一方、模擬高レベル廃液中では高濃度 Cs が共存するために Pd の吸着力がわずかに低下することが確認され、Pd 分離工程に先立つ Cs 分離を支持する結果が得られた。また、照射済燃料溶解液中に含まれる Zr、Cs および Pd をカラム法にて分離する試験を実施した結果、コールド試験と同様に適切に対象元素を分離できることがわかった。よって、照射済燃料溶解液を用いたカラム試験を通じて、第 2 章に提案した白金族元素分離フローの有効性を示した。

第 5 章では、高レベル廃液処理フローで使用する 3 種類の吸着剤に対してガンマ線照射試験を実施した。その結果、照射量の増加に伴い外観および SEM 像においていずれの吸着剤においても変化が認められた。また、IR スペクトルを評価した結果、タングストリン酸アンモニウムアルギネートゲルおよびアルギネートゲルにおいて、照射に伴うグリコシド結合の減少が認められた。Zr はアルギネートゲルそのものに吸着するため、アルギネートゲルの放射線分解により Zr の吸着力が低下することが確認された。一方で、Cs および Pd は内包されるタングストリン酸アンモニウムおよびフェロシアン化銅に吸着するため、ガンマ線照射後の吸着剤においても吸着率は低下しなかった。本研究で提案するプロセスにおいて各吸着剤がうける放射線量を評価し、いずれの吸着剤も耐放性を有することを確認した。

以上より、3 種類の高機能性キセロゲルを用いたイオン交換分離法により、Zr、Cs および Pd を効果的に分離するためのプロセスを提唱するものであり、原子力化学工学の分野に多くの新しい知見を加えることに大きく貢献し、核燃料サイクルの高度化の観点から、量子エネルギー工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。